

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava

Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství

Katedra materiálového inženýrství



Bakalářská práce

Ultrajemnozrnný Ti připravený metodou ECAP

Ultrafine-grained Ti produced by ECAP

Zadání bakalářské práce

Student: **Kryštof Hradečný**
Studijní program: **B3923 Materiálové inženýrství**
Studijní obor: **3911R036 Progresivní technické materiály**
Téma: **Ultrajemnozrnný Ti připravený metodou ECAP**
Ultrafine-grained Ti Produced by ECAP
Jazyk vypracování: **čeština**

Zásady pro vypracování:

1. Teoretická část:
 - CP Ti pro biomedicinské aplikace: složení, struktura a vlastnosti;
 - Metoda ECAP pro přípravu UFG materiálů;
 - Techniky pro charakterizaci struktury UFG materiálů.
2. Experimentální část:
 - Základní charakteristiky experimentálního materiálu;
 - Proveďte stanovení velikosti zrna na souboru vzorků ve výchozím stavu pomocí světelné mikroskopie;
 - Stanovte velikost zrna u vzorků po 4 a 6 průchozech ECAP matricí pomocí EBSD analýzy;
 - Stanovte hodnoty mikrotvrdosti u všech hodnocených vzorků.
3. Diskuze získaných výsledků.
4. Závěry.

Seznam doporučené odborné literatury:

- [1] DONACHIE, Matthew J. Titanium: a Technical Guide. 2nd ed. Materials Park: ASM International, 2000. ISBN 0-87170-686-5.
[2] STRNADEL, Bohumír. Nauka o materiálu II: degradační procesy a design konstrukčních materiálů. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2008. ISBN 978-80-248-1842-9.
[3] VALIEV R.Z., ISLAMGALIEV R.K., ALEXANDROV I.V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation, Progress in Materials Science, Vol. 45, 2000, s. 103-189.

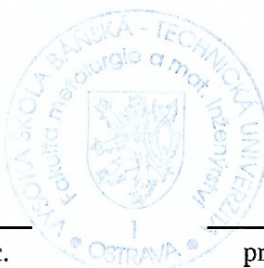
Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Anastasia Volodarskaja**

Datum zadání: 30.11.2017

Datum odevzdání: 30.04.2018

prof. Ing. Vlastimil Vodárek, CSc.
vedoucí katedry



prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka fakulty

Zásady pro vypracování bakalářské práce

I.

Bakalářskou prací (dále jen BP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

II.

Uspořádání bakalářské práce:

- | | |
|--|------------------------------|
| 1. Titulní list | 6. Obsah BP |
| 2. Originál zadání BP | 7. Textová část BP |
| 3. Zásady pro vypracování BP | 8. Seznam použité literatury |
| 4. Prohlášení + místopřísežné prohlášení | 9. Přílohy |
| 5. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky | |

ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry.

ad 2) Originál zadání BP obdrží student na oborové katedře.

ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování bakalářské práce“ následují za originálem zadání BP. („Zásady pro vypracování bakalářské práce“ jsou ke stažení na webových stránkách fakulty).

ad 4) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním listu (ke stažení na webových stránkách fakulty) a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání BP. V případě, že BP vychází ze spolupráce s jinými právníckými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnícké nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním BP.

ad 5) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 6) Obsah BP se uvádí na zvláštním listu. Zahrnuje názvy všech číslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části BP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 7) Textová část BP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním BP;
- Vlastní rozpracování BP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků BP z hlediska stanoveného zadání.

BP bude zpracována v rozsahu min. 25 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující **doporučené** úpravy - písmo Times New Roman 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 9).

Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. Matematické vzorce musí být číslovány (v kulatých závorkách). U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury. Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

ad 8) BP bude obsahovat alespoň 10 literárních odkazů, z toho nejméně 3 v některém ze světových jazyků.

Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. **Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690.** Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu BP.

ad 9) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části, např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

III.

Bakalářskou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahore: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra

uprostřed: *BAKALÁŘSKÁ PRÁCE*

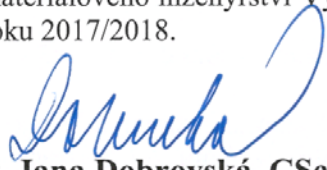
dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě. Po vložení BP do IS EDISON bude provedena její kontrola na plagiátorství.

IV.

Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování bakalářské práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem bakalářského studia fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2017/2018.

Ostrava 13. 11. 2017


Prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka fakulty metalurgie a materiálového inženýrství
VŠB-TU Ostrava

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména §35 - užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 - školní dílo);
- беру на ве́домі, że Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že bakalářská práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB - TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o bakalářské práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB - TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo - bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB - TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB - TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- беру на ве́домі, že odevzdáním své bakalářské práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně.

V Ostravě 30. 4. 2018

Kryštof Hradecný
.....
podpis (jméno a příjmení studenta)

Abstrakt

Bakalářská práce se zabývá analýzou mikrostruktury komerčně čistého titanu (CP-Ti) pro biomedicínské aplikace, který je zpracován pomocí metody úhlového kanálového protlačování (ECAP). V teoretické části práci je podrobně charakterizován CP-Ti (složení, mikrostruktura, vlastnosti). Dále je popsán základní princip metody ECAP, způsoby zpracování vzorků a také podmínky protlačování ovlivňující výslednou mikrostrukturu materiálu. V praktické části práce byla stanovena velikost zrna CP-Ti Grade 1 v původním stavu pomocí světelné mikroskopie a EBSD analýzy, u vzorků po 4 a 6 průchodech ECAP velikost zrna byla stanovena pomocí EBSD analýzy. Pro každý vzorek se určila mikrotvrdość. Po 6 průchodech záputkou ECAP mikrostruktura se skládala převážně z rovnoosých ultrajemných zrn. U vzorků po 6 průchodech byly naměřeny nejnižší hodnoty velikosti zrna a nejvyšší hodnoty mikrotvrdości v porovnání s původním stavem a stavem po 4 průchodech.

Klíčové slova: biomateriály, komerčně čistý titan, ECAP, UFG materiály, velikost zrna

Abstract

The bachelor thesis deals with analysis of microstructure of commercially pure titanium (CP-Ti) for biomedical applications, processed by Equal – Channel Angular Pressing. The main characteristics of CP-Ti are considered in detail in the theoretical part (composition, microstructure, properties). Further basic principle of ECAP method, the methods of sample processing and processing conditions affecting the final microstructure of material are described. In the experimental part, grain size of CP-Ti Grade 1 in the as-received state was measured by light microscopy and EBSD analysis, grain size of samples after 4 and 6 passes of ECAP was measured by EBSD analysis. Microhardness was determined for each sample. After 6 passes of ECAP the microstructure was mostly composed of equiaxed ultra-fine grains. The lowest grain size and the highest microhardness values were measured for samples after 6 passes compared with the original state and the state after 4 ECAP passes.

Key words: biomaterials, commercially pure titanium, ECAP, UFG materials, grain size

Poděkování

Děkuji mému vedoucímu bakalářské práce, Ing. Anastasii Volodarské, za vstřícnost a podnětné připomínky, které mi během bakalářské práce poskytovala.

Obsah

Seznam zkratk	2
1. Úvod	3
2. Komerčně čistý titan	4
2. 1. Biomateriály	4
2. 2. Fyzikální a chemické vlastnosti titanu	5
2. 3. Chemické složení komerčně čistého titanu a jeho klasifikace	5
2. 4. Krystalová soustava	6
2. 5. Plastické deformace	6
2. 6. Korozní odolnost	6
2. 7. Mechanické vlastnosti	7
3. Metody přípravy ultrajemnozrných materiálů	9
3. 1. Metody zpevnění	9
3. 2. Zpevnění hranicemi zrn	9
3. 3. Ultrajemnozrné materiály	10
3. 4. Metody přípravy materiálů extrémní plastickou deformací	10
4. Úhlové kanálové protlačování	12
4. 1. Základní princip metody úhlového kanálového protlačování	12
4. 2. Způsoby zpracování	14
4. 3. Faktory ovlivňující mikrostrukturu	15
4. 4. Metody založené na ECAP	19
5. Techniky pro charakterizaci mikrostruktury	20
5. 1. Metalografie	20
5. 2. EBSD metoda	20
5. 3. Orientace	21
5. 4. Dezorientace	22
5. 5. Zrno	22
5. 6. Mapa inverzního pólového obrazce	23
6. CP-Ti Grade 1	24
6. 1. Použitý materiál	24
6. 2. Příprava vzorku	24
6. 3. Použitá zařízení	25
6. 4. Velikost zrna v původním stavu	26
6. 5. Velikost zrna po 4 a 6 průchodech	28
6. 6. Mikrotvrдость	30
7. Závěr	31
8. Seznam použité literatury	32

Seznam zkratek

zkratka	pojem
A	tažnost [%]
a_1, a_2, a_3	osy v hexagonální mřížce ležící v rovině základny hexagonální mřížky
c	středová osa v hexagonální mřížce
CEC	cyklické protlačování a stlačování (Cyclic Extrusion-Compression)
CP-Ti	komerčně čistý titan (Commercially Pure Titanium)
d	ekvivalentní průměr zrna [m]
d	šířka pásů [m]
E	modul pružnosti [MPa]
$e_1^{kr}, e_2^{kr}, e_3^{kr}$	osy krystalu
$e_1^{vz}, e_2^{vz}, e_3^{vz}$	osy vzorku
EBSD	difrakce zpětně odražených elektronů (Electron Backscatter Diffraction)
ECAP	úhlové kanálové protlačování (Equal – Channel Angular Pressing)
G	modul pružnosti ve smyku [MPa]
HPT	vysokotlaký krut (High Pressure Torsion)
HV0,1	tvrdost podle Vickrese při zatížení 100 g
k_y	konstanta
l	délka přímkového úseku [mm]
L_T	skutečná délka přímky [mm]
N	počet průchodů
P	tlak [MPa]
\bar{P}	průměrný počet ze součtů počtu průsečíků
\bar{P}_L	průměrný počet průsečíků hranic zrn na jednotku délky zkušební přímky
RCS	opakované zvlnění a rovnání (Repetitive Corrugation and Straightening)
R_m	mez pevnosti [MPa]
$R_{p0,2}$	smluvní mez kluzu [MPa]
SEM	řádkovací elektronový mikroskop (Scanning Electron Microscope)
SPD	extrémní plastická deformace (Several Plastic Deformation)
TE	vysokotlaký krut (Torsion Extrusion)
UFG	ultrajemnozrné (Ultra-Fine Grained)
X	rovina kolmá ke směru protlačování vzorku
Y	rovina rovnoběžná s boční stěnou vzorku
Y	mez kluzu deformovaného materiálu [MPa]
Z	rovina rovnoběžná s horní stěnou vzorku
γ	úhel odklonu [°]
$\Delta \varepsilon_i$	přírůstek deformace
ε_N	hodnota deformace vícenásobného protlačování
η	úhlový rozsah [°]
σ_0	napětí potřebné k překonání Peierls-Nabarrova třecího napětí [MPa]
σ_y	mez kluzu materiálu [MPa]
Φ	úhel svírající kanály [°]
$\Phi, \varphi_1, \varphi_2$	Eulerovy úhly [°]
Ψ	úhel obloukového zakřivení [°]

1. Úvod

Biomateriály nachází uplatnění v biomedicině, například pro výrobu zubních implantátů, výplní kostí nebo se mohou použít pro spojení kostí. Tyto materiály musí splňovat přísné požadavky. Mezi tyto požadavky patří odolnost vůči korozi a vůči napadení tělních tekutin. Také se klade důraz na mechanické vlastnosti jako pevnost nebo tvrdost. Používanými materiály mohou být nerezivějící oceli, slitiny neželezných kovů (chrom a kobalt) nebo biokeramika.

Nejvhodnějším materiálem pro biomedicínské aplikace je titan a jeho slitin. Titan splňuje požadavky v oblasti koroze a reakce s lidským tělem. Avšak titan má nedostatečné pevnostní vlastnosti, a proto se může připravit metodou extrémní plastické deformace. Nejpoužívanější metodou je úhlové kanálové protlačování. Tato metoda umožňuje plasticky deformovat materiál a výrazně zlepšit jeho mechanické vlastnosti.

V teoretické části bakalářské práce se první část zabývá komerčně čistým titanem a jeho vlastnostmi. V druhé části jsou popsány základní charakteristiky ultrajemnozrnných materiálů. Další část pojednává o základním principu metody ECAP, o způsobech zpracování a především o faktorech, které mohou ovlivnit výslednou mikrostrukturu. Poslední bod teoretické části se zabývá metodami pro charakterizaci mikrostruktury ultrajemnozrnných materiálů.

V experimentální části byla provedena mikrostrukturní analýza na vzorcích komerčně čistého titanu v původním stavu a na vzorcích připravené metodou úhlového kanálového protlačování. Dále bylo provedeno měření mikrotvrdosti. Cílem bylo studovat vývoj mikrostruktury, stanovit velikost zrna CP-Ti pro jednotlivé vzorky a určit souvislost mezi velikostí zrna a hodnotou mikrotvrdosti.

2. Komerčně čistý titan

2. 1. Biomateriály

Implantáty se používaly už od starověku, nicméně často vznikaly problémy s jejich odolností a kompatibilitou. Aby tomu bylo zabráněno, v moderní implantologii se začaly široce používat osseointegrované implantáty vyrobené z tzv. biomateriálů [1]. Osseointegrovaný implantát je typ implantátu, který je schopen vytvořit pevné spojení mezi implantátem a samostatnou kostí. Tento typ implantátu našlo využití v dentálním lékařství pro zubní implantáty.

Biomateriál musí dlouhodobě odolávat biologickému napadení. To znamená, že materiál nesmí reagovat s tělními tekutinami a vytvářet zánětlivé reakce, být toxický a vyvolávat alergické reakce v lidském těle. Dalším požadavkem je odolnost vůči opotřebení a únavě, kdy materiál musí vykazovat vysokou mechanickou pevnost a houževnatost [2].

Biomateriály se mohou rozdělit do několika skupin, podle jejich interakci s tělem, na:

- biotolerantní materiály,
- bionerní materiály,
- bioaktivní materiály [1].

Biotolerantní materiály jsou pouze tkáněmi tolerovány. Dnešní vývoj těchto materiálů je uzavřený, protože mají nedostačující biologické vlastnosti (především nižší odolnost proti korozi materiálu). Mezi tyto materiály řadíme nerezové oceli, slitiny CrCo a jiné.

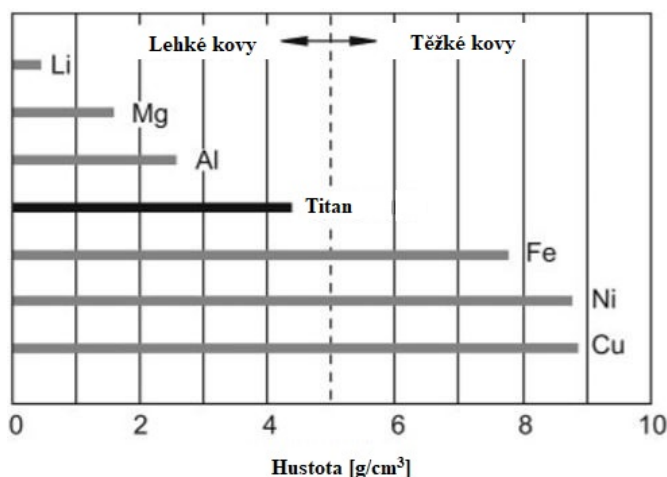
Bionerní materiály mají minimální chemickou interakci se sousedními tkáněmi. Mezi tyto materiály patří oxid hlinitý a oxid zirkoničitý.

Bioaktivní materiál je definován jako materiál, který umí stimulovat biologickou odezvu těla [1], například vazba na měkkou tkáň (chrupavka). Mezi bioaktivní materiály řadíme hydroxyapatitovou keramiku a bioaktivní sklokeramiku.

Dále se mohou bioaktivní materiály rozdělit do dvou skupin. První skupinou jsou materiály, které se mohou vázat na pevnou tkáň, nazývají se osteokonduktivní materiály, mezi něž patří fosforečnan vápenatý a syntetický hydroxyapatit. Druhá skupina se nazývá osteoproduktivní materiály, mezi tyto materiály se řadí nelegovaný titan nebo tantal. Osteoproduktivní materiály stimulují růst nové kosti na povrch biomateriálů [1]. Umí se vázat ke kostním buňkám, v případě, že byly už dříve povrchově upravené.

2. 2. Fyzikální a chemické vlastnosti titanu

Titan je kov šedé až stříbřitě bílé barvy. Jeho hustota je nižší v porovnání s vybranými kovy, Obr. 1. Titan má také dobrou pevnost a velmi vysoký poměr pevnosti k hustotě (tzv. specifická pevnost). Z chemického hlediska titan je charakterizován jako kov, který je vysoce odolný proti koroznímu napadení. Korozní odolnost je spojována s vytvořením pasivační vrstvy oxidu TiO_2 . Titan také odolává napadení mořskou vodou a vykazuje dobrou odolnost vůči korozi v tělních tekutinách. Teplota tání titanu je přibližně 1668°C [3-5].



Obr. 1 Porovnání hustot vybraných kovů [3]

2. 3. Chemické složení komerčně čistého titanu a jeho klasifikace

Vzhledem k velmi vysoké ceně chemicky čistého titanu je vhodnějším řešením pro použití v biomedicíně komerčně čistý titan. Komerčně čistý titan, také CP-Ti (Commercially Pure Titanium), obsahuje více než 99 hm. % Ti. Norma ASTM [6] charakterizuje jednotlivé obsahy nečistot v komerčně čistém titanu a také rozděluje CP-Ti do několika kategorií (Grades). Tyto kategorie jsou uvedeny v Tab. 1.

Tab. 1 Chemické složení CP-Ti [6]

Prvky	Obsah prvků [hm. %]			
	Grade 1	Grade 2	Grade 3	Grade 4
C	0,08	0,08	0,08	0,08
Fe	0,20	0,30	0,30	0,50
H	0,015	0,015	0,015	0,015
N	0,03	0,03	0,05	0,05
O	0,18	0,25	0,35	0,40

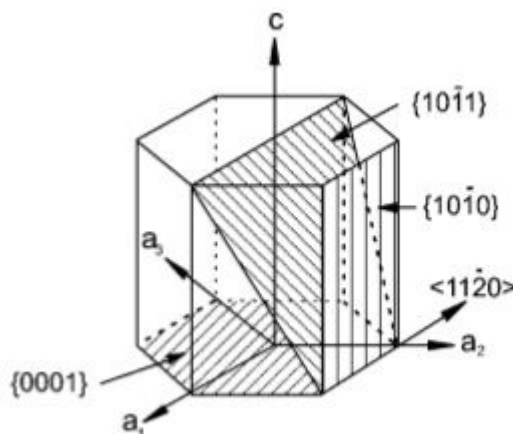
2. 4. Krystalová soustava

Čistý titan a některé jeho slitiny mohou krystalovat ve dvou krystalových soustavách. První nízkoteplotní krystalová modifikace odpovídá v hexagonální těsně uspořádané soustavě. Hexagonální modifikace se označuje jako α -titan. Za vyšších teplot čistý titan krystalizuje v kubické prostorově centrované soustavě, která se nazývá β -titan [4,5].

Alotropická přeměna nastává při 882 °C [5]. Existence dvou různých krystalových soustav a alotropické přeměny mají vliv na vlastnosti titanu i jeho slitin.

2. 5. Plastické deformace

Hexagonální mřížka v α titanu má omezený počet skluzových systémů (rovina + směr skluzu). Počet skluzových systémů je určen počtem skluzových rovin vynásobený počtem směrů skluzu [3]. Plastická deformace v hexagonální krystalové mřížce se uskuteční pouze na rovinách a směrech, které jsou nejhustěji obsazené a energeticky nejvýhodnější. Skluzové roviny v α -titanu jsou zobrazeny na Obr. 2. Tyto tři typy skluzových rovin a těsně uspořádané směry skluzu celkem definují 12 skluzových systémů, ze kterých je 8 nezávislých. Vedle klasického skluzu dislokací může být v α -titanu aktivován režim deformace dvojčatěním [3].



Obr. 2 Systém skluzových rovin a směrů v hexagonální mřížce α -titanu [3]

2. 6. Koroze odolnost

Požadovanou vlastností biomateriálu je odolnost vůči korozi. Kdyby biomateriály měly nízkou odolnost vůči korozi napadení tělními tekutinami, tak by se do lidského těla uvolňovaly škodlivé ionty, které by mohly vyvolávat alergické a toxické reakce [3-5].

Komerčně čistý titan nabízí excelentní korozní odolnost v mnoha prostředích [4]. Příčinou vynikající ochrany vůči koroznímu napadení je vytvoření ochranné pasivační vrstvy TiO_2 , která se vytváří v oxidačních prostředích jako například v roztocích soli, chloridů, sulfidů nebo také roztocích kyseliny dusičné nebo chromové [7]. V redukčních prostředích se narušuje ochranná vrstva a snižuje odolnost vůči korozi. Jedná se o taková prostředí jako kyselina sírová, chlorovodíková nebo fosforečná.

2. 7. Mechanické vlastnosti

V medicínské praxi jsou také důležité mechanické vlastnosti materiálu použitého pro výrobu implantátu. Velmi důležitou vlastností jsou vysoká pevnost a nízký modul pružnosti. Důležitou vlastností je také odolnost vůči únavě.

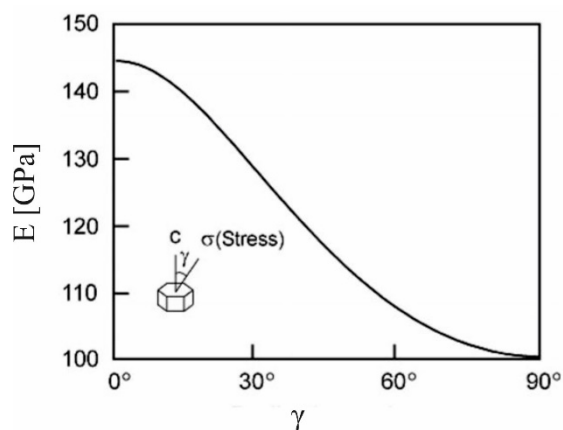
Tab. 2 Mechanické vlastnosti CP-Ti [6]

Grade	$R_{p0,2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A [%]
1	170	240	24
2	270	345	20
3	380	450	18
4	483	550	15

Pevnost titanu se liší podle stupně čistoty. Tyto nečistoty mají menší velikost než atomy titanu v mřížce a mohou vytvářet sekundární fázi s titanem, které mají vliv na mechanické vlastnosti. Jedná se prvky jako dusík, kyslík, uhlík a vodík [4]. V Tab. 2 jsou uvedeny základní pevnostní vlastnosti jednotlivých kategorií CP-Ti. Tyto hodnoty nejsou příliš vysoké. Pro zvýšení pevnostních vlastností titanu se používá technologie extrémní plastické deformace. Pomocí této technologie se vyrábí ultrajemnozrný titan s vysokou pevností a zachovává se dobrá úroveň houževnatosti. Popisu metod pro přípravu ultrajemnozrných materiálů se věnuje následující kapitola.

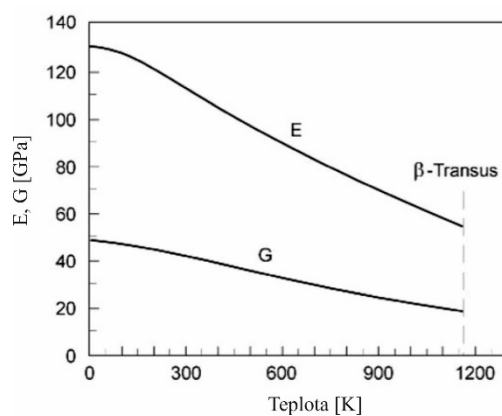
Vliv na elastické vlastnosti má anizotropie hexagonální struktury α -titanu. Změna modulu pružnosti E čistého α -titanu při pokojové teplotě jako funkce úhlu γ mezi osou c elementární buňky a osou napětí, která je znázorněna na Obr. 3. Lze vidět, že modul pružnosti E se pohybuje mezi 145 GPa (osa napětí s osou c je rovnoběžná) a 100 GPa (osa napětí je kolmá k ose c) [5]. Tyto variace jsou sledovány pro modul pružnosti ve smyku G , který je v rozmezí 46 GPa

a 34 GPa pro smykové napětí aplikované ve směru $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ a na rovinách (0002) nebo {0110} [5].



Obr. 3 Graf závislosti modulu pružnosti E na úhlu γ [5]

Teplota má vliv na modul pružnosti E , který při zvýšení teploty klesá lineárně. Na Obr. 4 lze také pozorovat, že modul pružnosti ve smyku také klesá lineárně s nárůstem teploty.



Obr. 4 Graf závislosti modulu pružnosti E na modulu pružnosti ve smyku G na teplotě [5]

3. Metody přípravy ultrajemnozrnných materiálů

3. 1. Metody zpevnění

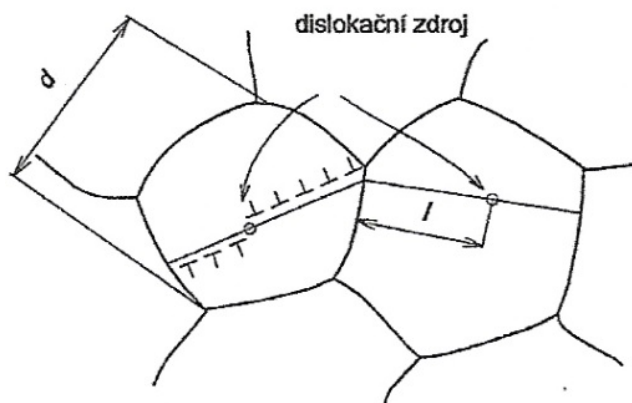
Základním požadavkem pro materiál je dostatečná pevnost v kombinaci s houževnatostí. Dostatečná pevnost může zajistit spolehlivost materiálu, odolnost vůči únavě a předcházet iniciaci trhlin. Především se cíleně zjemňují zrna, která mají vliv na zvýšení pevnostních vlastností. Vyšší pevnosti je možné docílit několika způsoby:

- dislokačním zpevněním,
- zpevněním hranicemi zrn,
- zpevněním tuhým roztokem,
- disperzním zpevněním [8].

Nelze říct, že může být uplatněn pouze jeden mechanismus zpevnění materiálu. Každý z uvedených mechanismů ovlivňuje výsledné hodnoty meze kluzu s různou intenzitou. Dobrých pevnostních vlastností v kombinaci s vysokou houževnatostí lze dosáhnout při působení mechanismu zpevnění hranicemi zrn.

3. 2. Zpevnění hranicemi zrn

Deformace polykrystalických kovů neprobíhá v jednotlivých zrnech samostatně [8]. Hranice zrn brání pohybu dislokací, a proto skluz nepostupuje dál do sousedních zrn. Příčinou je rozdílná orientace skluzové roviny a směru skluzu v sousedních zrnech. Při působení vnější síly na polykrystalický materiál se dislokace emitované dislokačním zdrojem kupí u hranic zrn, Obr. 5. To je příčinou vzniku lokalizovaných napětí a teprve, když se napětí na čele nakupí, aktivuje se jeden nebo více skluzových pásů v sousedním zrně [8].



Obr. 5 Nakupení dislokací na hranici zrna a aktivizace dislokačního zdroje v sousedním zrně [8]

Je známo, že při snížení velikosti zrn v materiálu se pevnost zvyšuje. Závislost mezi pevnostní vlastností a velikostí zrna vyjadřuje Hall-Petchův vztah, který je ve tvaru:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y \cdot d^{-\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

kde σ_y je mez kluzu materiálu, σ_0 je napětí potřebné pro překonání Peierls-Nabarrova třecího napětí mřížky, k_y je konstanta, která je měřítkem stříhového napětí potřebného pro uvolnění nahromaděných dislokací a d je průměr zrna [8,9]. Ze vztahu (1) lze odvodit, že mez kluzu roste se zjemněním zrna.

3. 3. Ultrajemnozrné materiály

Hlavním cílem UFG materiálu (Ultra-Fine Grained) je získat strukturu s velikostí zrna v rozmezí od 100 – 1000 nm [9]. Pro dosažení ultrajemnozrné struktury existuje řada metod, které lze rozdělit na 2 základní skupiny:

- metoda „bottom-up“,
- metoda „top-down“.

Metoda „bottom-up“ je založena na spojení polykrystalických kovů z jednotlivých atomů, nanočástic nebo prášků s ultrajemnou strukturou [9]. Spojení částic lze provést kondenzací částic, mechanickým mletím v kulech mlýnech nebo mechanickým legováním. Následně se materiál zhutní do vzorků nebo polotovarů. Vzorky se mohou zhutnit lisováním za tepla ve vakuu, spékáním nebo dynamickým zhutňováním. U této metody se předpokládá výskyt defektů.

Tuto problematiku řeší metoda „top-down“, která umí pracovat s masivnějšími hrubozrnnými materiály. Tyto materiály jsou zpracovány metodou extrémní plastické deformace (SPD – Several Plastic Deformation) [10]. Materiály vystaveny extrémní plastické deformaci získají vysokou pevnost a dobrou tažnost [9].

3. 4. Metody přípravy materiálů extrémní plastickou deformací

Pro dosažení ultrajemnozrné struktury je nutné splnit řadu požadavků. Důležitým požadavkem je získání ultrajemnozrné struktury se zrny, které jsou od sebe odděleny vysokouhlovými hranicemi [11]. Dalším požadavkem je vytvoření homogenní struktury v celém objemu vzorku a samostatný materiál nesmí obsahovat trhliny po aplikaci

SPD metody [9]. Základními metodami pro dosažení ultrajemnozrné struktury pomocí SPD metody jsou:

- ECAP (Equal Channel Angular Pressing) – kanálové úhlové protlačování,
- HPT (High Pressure Torsion) – vysokotlaký krut,
- TE (Torsion Extrusion) – protlačování krutem,
- CEC (Cyclic Extrusion-Compression) – cyklické protlačování a stlačování,
- RCS (Repetitive Corrugation and Straightening) – opakované zvlňování a rovnání [9],

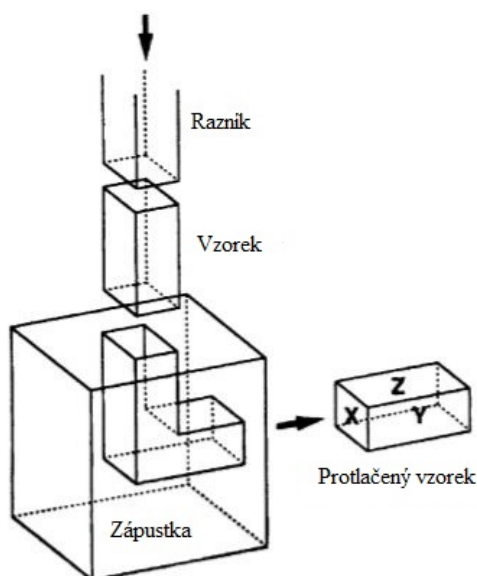
kde metody ECAP a HPT jsou nejvýznamnější a nejpoužívanější. Princip metody ECAP je popsána v následující kapitole.

4. Úhlové kanálové protlačování

Metoda úhlového kanálového protlačování byla poprvé představena Segalem a jeho spolupracovníky v 70. a 80. letech minulého století v Minsku [12,13]. Následně se o rozvoj této metody zasloužil R. Z. Vailev. Cílem byla snaha vyvinout nový proces tváření kovů.

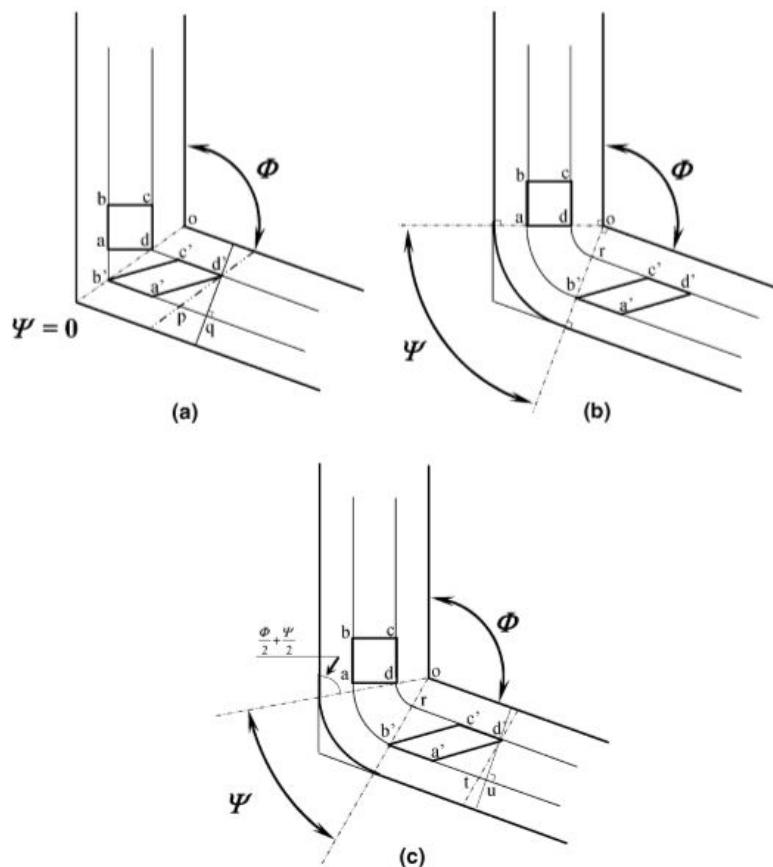
4. 1. Základní princip metody úhlového kanálového protlačování

Základním principem metody ECAP (Equal – Channel Angular Pressing) je protlačování materiálu zápustkou skládající se ze dvou kanálů stejného průřezu svírající mezi sebou úhel Φ (nejčastěji používaná hodnota Φ je 90°). Cílem metody ECAP je plasticky deformovat materiál, aniž by došlo ke změně průřezu materiálu [11-13]. Během zpracování lze vzorek opakovaně protlačovat pro dosažení vyšších hodnot ekvivalentní deformace.



Obr. 6 Schéma zařízení ECAP [13]

Na Obr. 6 je znázorněno schéma zařízení ECAP s razníkem a vzorkem před průchodem a po průchodu. Vzorek po výstupu ze zápustky může být definovaný třemi rovinami. Rovina X je kolmá ke směru protlačování vzorku, roviny Y je rovnoběžná s boční stěnou a Z je rovnoběžná s horní stěnou. Na Obr. 7 jsou znázorněny možnosti spojení kanálů, kde Φ je úhel, který svírá kanály mezi sebou a Ψ je úhel obloukového zakřivení [11].



Obr. 7 Možnost spojení kanálů ECAP zápustky: a) $\Psi=0$, b) $\Psi=\pi - \Phi$, c) Ψ leží v rozmezí od $\Psi=0$ do $\Psi=\pi - \Phi$ [13]

V protlačovaném vzorku probíhá deformace smykovým mechanismem. Velikost deformace závisí na úhlu mezi kanály Φ a úhlu obloukového zakřivení Ψ . Pro stanovení hodnoty deformace vícenásobného protlačování ε_N platí vztah:

$$\varepsilon_N = N \left\{ \frac{2 \cot(\Phi/2 + \Psi/2) + \Psi \operatorname{cosec}(\Phi/2 + \Psi/2)}{\sqrt{3}} \right\}, \quad (2)$$

kde N je počet průchodů protlačovaného vzorku ECAP zápustkou [11]. Pokud úhel $\Psi = 0^\circ$ a úhel Φ nabývá libovolných hodnot, tak hodnota smykové deformace při každém průchodu lze stanovit podle vzorce:

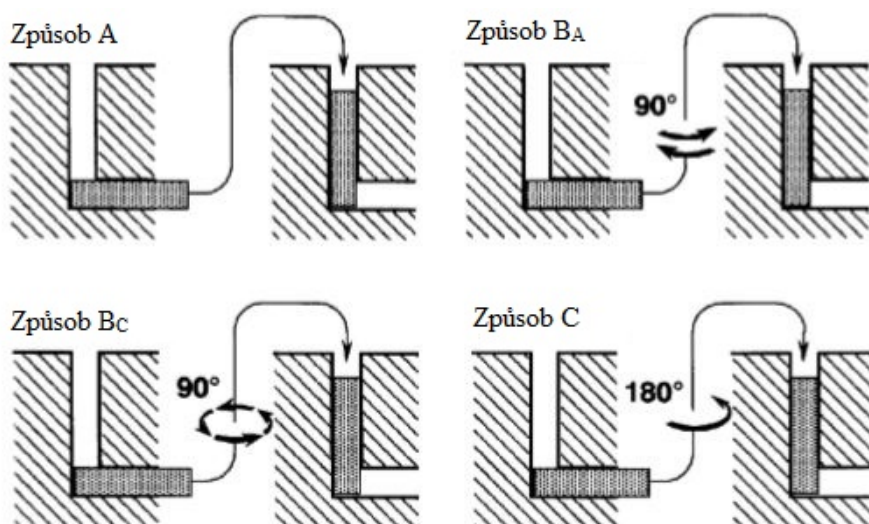
$$\frac{P}{Y} = \Delta \varepsilon_i = 2/\sqrt{3} \times \cot(\Phi/2), \quad (3)$$

kde P je působící tlak a Y je mez kluzu deformovaného materiálu [11]. Během procesu je vzorek vícenásobně protlačován zápustkou a celková hodnota deformace je dána:

$$\varepsilon_N = N \times \Delta \varepsilon_i \quad (4)$$

4. 2. Způsoby zpracování

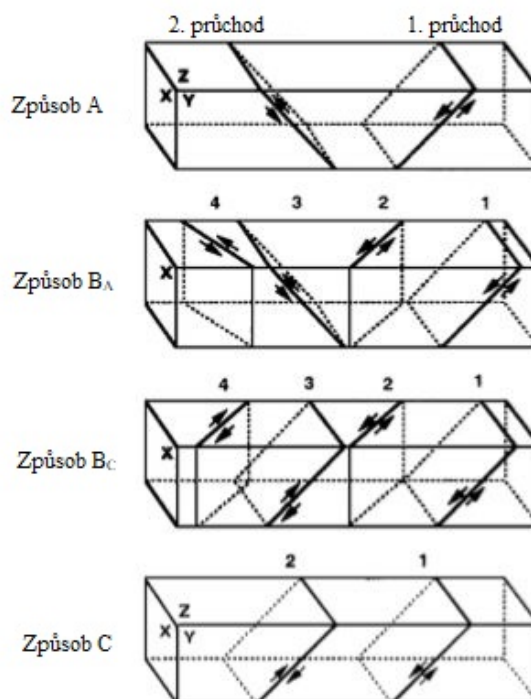
Cílem metody ECAP je přetváření materiálu a zjemnění struktury. Míru zjemnění struktury lze ovlivnit počtem průchodů vzorku kanálem a rotací vzorku po každém průchodu. Vzorek lze zpracovat čtyřmi způsoby, které jsou znázorněny na Obr. 8. Tyto způsoby ovlivňují charakteristiky smykového namáhání během procesu, které vedou k rozdílnostem v mikrostruktuře [13].



Obr. 8 Způsoby zpracování pro metodu ECAP [13]

Při způsobu A se orientace vzorku při každém průchodu nemění, při způsobu B_A se vzorek po každém protlačení střídavě otáčí o 90°, při způsobu B_C se vzorek otáčí o 90° v jednom směru (buď ve směru hodinových ručiček, nebo proti směru hodinových ručiček) a při způsobu C se vzorek každým průchodem otáčí o 180° [12,13].

Na Obr. 9 jsou zobrazeny roviny smyku při průchodech zápusťou pro jednotlivé způsoby zpracování. Tyto roviny smyku jsou označeny 1 až 4 a odpovídají prvním čtyřem průchodům. Ve způsobu C smyk působí na stejné rovině po každém průchodu v obráceném směru. Podobně tento jev probíhá u způsobu B_C, kde po prvním a třetím průchodu se smyk vyruší a stejně tak u druhého a čtvrtého průchodu. U způsobu A dochází ke smykové deformaci ve dvou rovinách, které se protínají pod úhlem 90°. Způsob B_A vede ke smykové deformaci na čtyřech odlišných rovinách protínajících se při úhlu 120° [7,13].



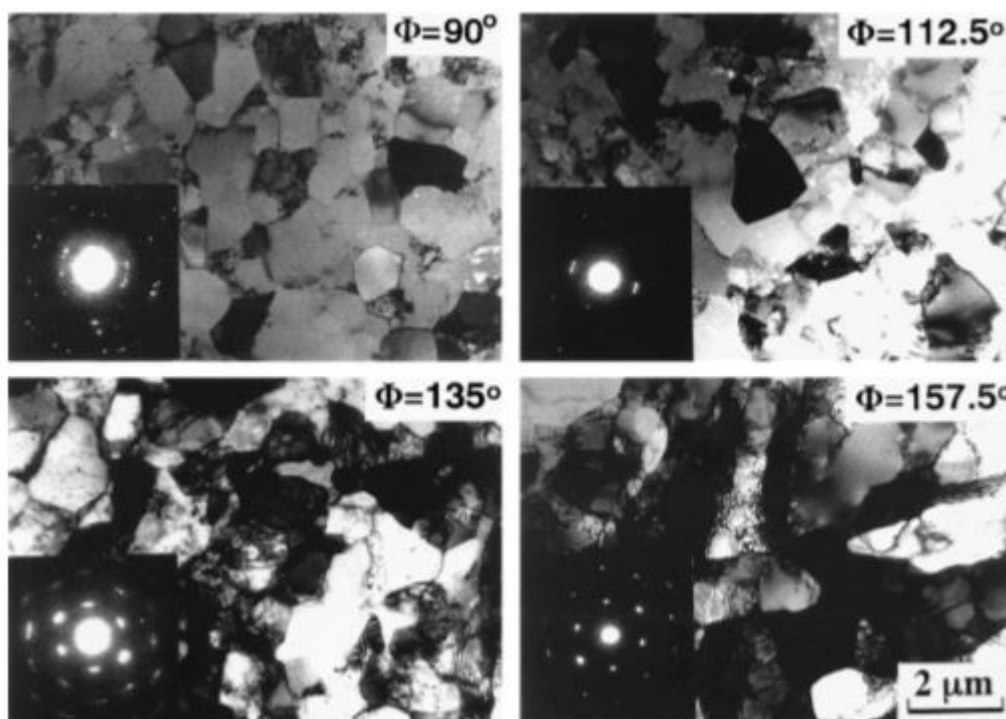
Obr. 9 Roviny smyku pro jednotlivé způsoby zpracování ECAP [13]

4. 3. Faktory ovlivňující mikrostrukturu

V posledních letech se vývojem metody ECAP odvodily experimentální faktory, které ovlivňují celkové zpracování, strukturu a výsledné mechanické vlastnosti materiálů.

Prvními z ovlivňujících faktorů jsou hodnoty velikosti úhlu Φ a úhlu obloukového zakřivení Ψ . Podle studií lze říct, že nejvhodnější hodnoty velikosti úhlu Φ jsou v rozmezí 90° až 120° a hodnoty úhlu Ψ jsou v rozmezí 0° a 20° [14,15]. V experimentu s čistým hliníkem [14] byl materiál zpracován způsobem B_C při pokojové teplotě. Úhel Φ nabýval hodnot 90° ; $122,5^\circ$; 135° a $157,5^\circ$. Pro dosažení hodnot ekvivalentní deformace ~ 4 se pro jednotlivé úhly stanovily počty průchodů podle rovnice (2). Pro úhel $\Phi = 90^\circ$ se stanovily 4 průchody, pro úhel $\Phi = 122,5^\circ$ se stanovilo 6 průchodů, pro úhel $\Phi = 135^\circ$ celkově 9 průchodů a pro úhel $\Phi = 157,5^\circ$ bylo stanoveno 19 průchodů. Hodnota deformace vypočítané dle rovnice (2) pro úhel $\Phi = 90^\circ$ byla 4,22; pro úhel $\Phi = 122,5^\circ$ byla 4,27; pro úhel $\Phi = 135^\circ$ byla 4,21 a 4,33 se stanovila pro úhel $\Phi = 157,5^\circ$. S rostoucím úhlem Φ ultrajemnozrnná struktura obsahovala větší podíl nízkoúhlových hranic zrn. Na Obr. 10 lze pozorovat, že ultrajemnozrnnou strukturu s vysokým podílem vysokoúhlových hranic zrn docílíme, když kanály budou svírat úhel $\Phi = 90^\circ$. Úhel Ψ

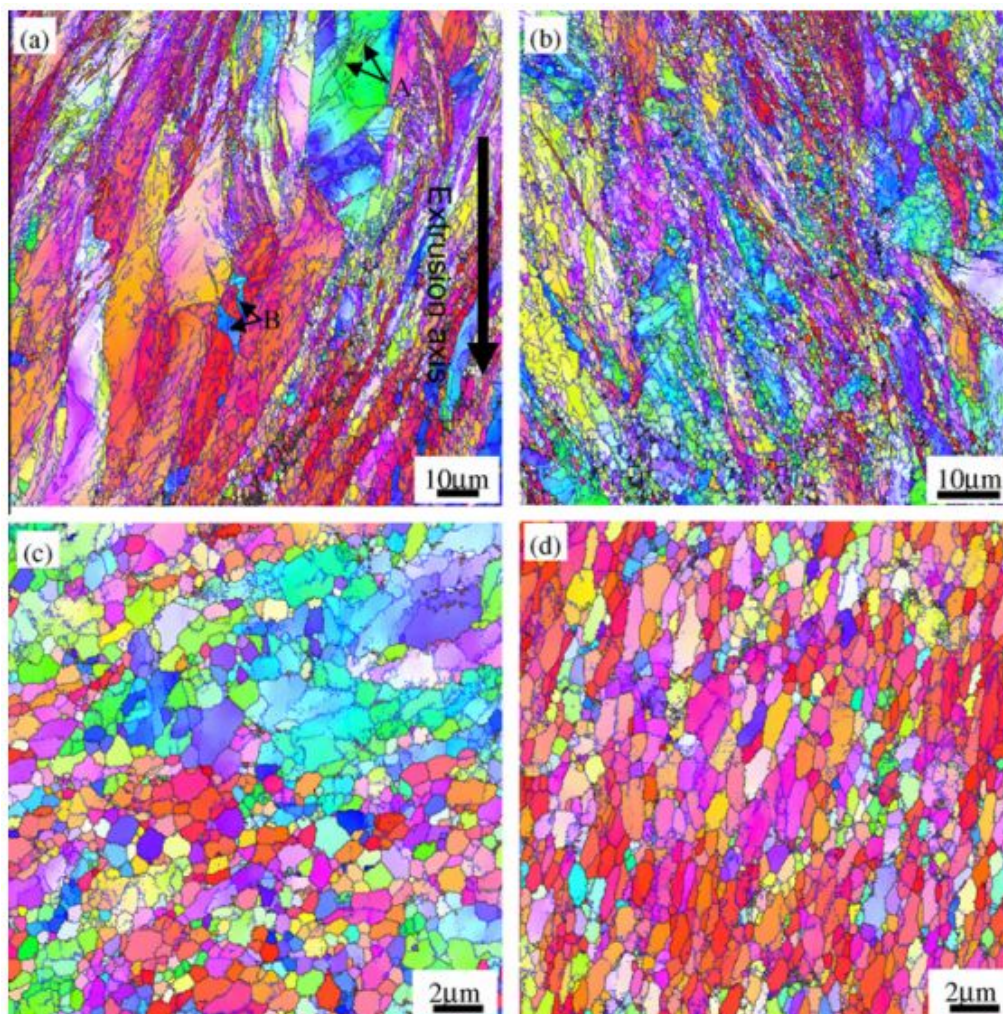
na deformaci nemá tak značný vliv. Přesto se v praxi zkoumá a stanovil se optimální úhel $\Psi = 20^\circ$.



Obr. 10 TEM snímky výsledné mikrostruktury Al získané při určitém úhlu Φ [13]

Dalším faktorem, který může ovlivnit mechanismus deformace a celkovou strukturu, je rychlost protlačování. Protlačovací rychlosti jsou v rozmezí 1 až 20 mm.s⁻¹ [13]. Pro CP-Ti se v publikaci [15] rychlost protlačení snížila z 2,8 mm.s⁻¹ na 0,8 mm.s⁻¹ při teplotě 450°C. Toto snížení vyvolalo zvýšený výskyt hustoty dislokací v dvojčatových páscech a vedlo k přechodu od deformaci dvojčatěním k deformaci skluzem dislokací [15].

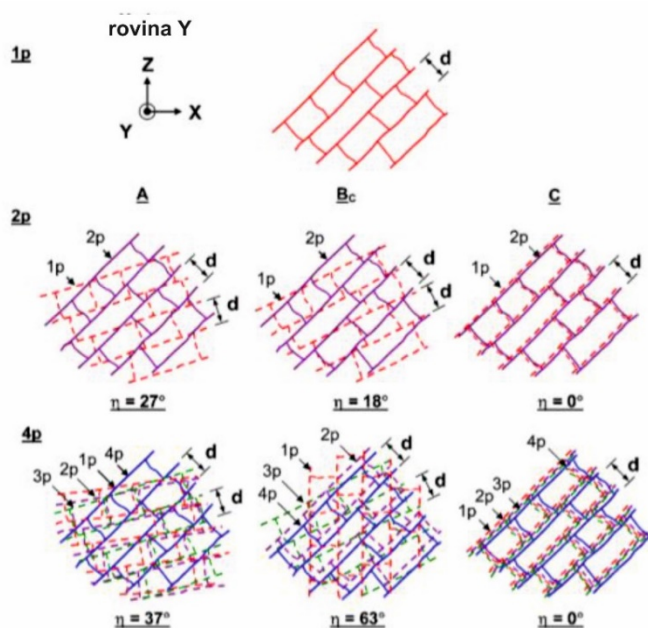
Dalším klíčovým faktorem metody ECAP je teplota, při které je snazší průchod materiálu. Při vyšších teplotách může nastat rychlejší zotavení mikrostruktury. V důsledku budou rozsáhlejší anihilace dislokací a nárůst tvorby nízkoúhlových hranic zrn. Za zvýšené teploty se může zvětšit velikost zrna a zároveň se tak sníží hustota dislokací, což může vést k nižším pevnostním vlastnostem [15].



Obr. 11 Orientační mapy CP-Ti zpracován metodou ECAP a) 1 průchod, b) 2 průchody, c) 4 průchody, d) 8 průchodů (extrusion axis – směr protlačování) [16]

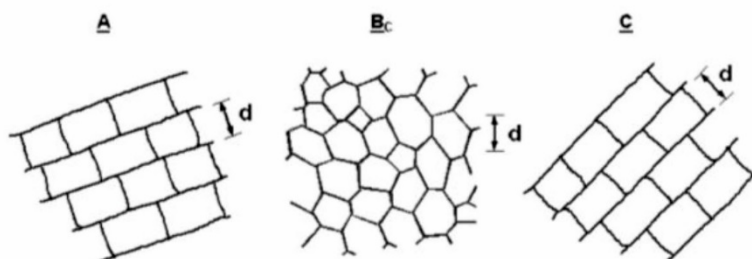
Metoda ECAP umožňuje opakované protlačování vzorku, aniž by vzorek změnil svůj průřez. Optimálních mechanických vlastností u CP-Ti docílíme po 4 až 6 průchodech v teplotním rozmezí 200 až 450°C [14,15]. Bylo zjištěno, že po 8 průchodech může nastat hrubnutí zrna [15]. Konkrétně u CP-Ti v publikaci [16] se po prvním průchodu vyskytují v mikrostruktuře hrubé zrna, dvojčata a také jemnozrné pásy (označeny na Obr. 11 jako A a B). Druhým průchodem byl podíl ultrajemných zrn zvýšena současně poklesl výskyt dvojčat. Po 4 průchodech mikrostruktura je z větší části tvořena rovnoosými zrny oddělenými vysokoúhlovými hranicemi, Obr. 11. Po 8 průchodech byla struktura homogenní s výskytem protáhlých zrn.

Mikrostrukturu materiálu také ovlivňuje způsob protlačování vzorku. Na Obr. 12 lze vidět schéma, které popisuje vzhled mikrostruktury vzorku na rovině Y vzorku vyznačené na Obr. 6. Každý řádek odpovídá počtu průchodů vzorku ECAP zápustkou, které jsou barevně označené. Označení červené, fialové, zelené a modré odpovídá prvnímu, druhému, třetímu a čtvrtému průchodu. Způsoby protlačování byly A , B_C a C , a η popisuje celkový úhlový rozsah pro smykové systémy a d označuje šířku pásu [17]. Ve způsobu B_C lze předpovídat vysokou hustotu dislokací, které vedou k opětovnému uspořádání těchto dislokací a vyrovnání pole zrn. Naproti tomu u způsobu A a C zrna zůstávají podlouhlé. Na Obr. 13 je zobrazena struktura po 4 průchodech.



Obr. 12 Model zesílení zrna pomocí ECAP [17]

rovina Y po 4 průchodech



Obr. 13 Model mikrostruktury po 4 průchodech [17]

Posledním faktorem, ovlivňující mikrostrukturu materiálu, je využití zpětného tlaku. Hlavní výhodou aplikace zpětného tlaku je, že výrazně zlepšuje vlastnosti materiálu a schopnost

materiálu tolerovat více průchodů zápusťou. Zpětného tlaku během protlačování se docílí zvýšením tření anebo použitím druhého pístu umístěného ve výstupním kanálu [15].

4. 4. Metody založené na ECAP

Cílem ECAP bylo především vyvinout proces zpracování kovů. Během let se ukázalo, že metoda ECAP měla potenciál k využití pro výrobu kovů s novými a jedinečnými vlastnostmi [13]. V průmyslu je metoda ECAP pracná a časově náročná. Hlavní nevýhodou je manipulace se vzorky. Po jednotlivých průchodech se vzorek musí vyjmout, pootočít a opětovně vložit do zápusťky. Proto bylo vyvinuto několik alternativních procesů založené na metodě ECAP:

- application of ECAP to plate samples – aplikace ECAP metody na ploché vzorky,
- ECAP with rotary dies – ECAP s rotační zápusťou,
- ECAP side-extrusion – ECAP bočním vytlačováním,
- ECAP multipass dies – více-průchodová zápusťka ECAP,
- ECAP with parallel channels – ECAP s paralelními kanály,
- Continuous processing ECAP – kontinuální procesy ECAP [12,13].

5. Techniky pro charakterizaci mikrostruktury

5. 1. Metalografie

Základním principem metalografie je pozorování a zkoumání struktury materiálů. Pro metalografický rozbor struktury je základem dobře připravený vzorek. Příprava vzorků se musí provést v následujících krocích:

- řezání - vzorek se musí odebrat z vhodného místa tak, aniž by byl tepelně ovlivněn a odebírání se vzhledem k hlavní ose tváření. Řezání se provádí řeznou pilou, vodním paprskem nebo rozbrušováním.
- fixace - vzorek menších rozměrů se musí zafixovat pro snadnější manipulaci. Fixování se provádí zalisováním do bakelitu nebo se zalévá za studena do pryskyřice.
- broušení a leštění - broušením se odstraňují deformované vrstvy po řezání. Pro broušení se používají brusné SiC papíry. Leštěním se odstraňují rysy po broušení bez úběru materiálu. K leštění se používá speciální leštící sukna a diamantové pasty s různou zrnitostí. Leštění lze provádět i elektrolyticky.
- leptání - posledním krokem je chemické leptání, které se provádí v roztoku kyseliny v alkoholu a může se leptat i elektrolyticky. Leptáním zviditelníme strukturu materiálu [18].

Pomocí světelné mikroskopie, která patří mezi nejrozšířenější techniky pro studium struktury, se může analyzovat vztah mezi strukturou a vlastnostmi, stanovit mikrostruktury, mikročistota a velikosti zrna. Světelnou mikroskopií může být provedeno studium příčin výskytu vad a defektů materiálu.

5. 2. EBSD metoda

Metoda EBSD (EBSD – Electron Backscatter Diffraction) využívá techniku difrakce zpětně odražených elektronů, která umožňuje určit krystalografickou orientaci zrn v povrchové vrstvě vzorku [18]. Pomocí této analýzy lze stanovit fáze, které jsou přítomné ve vzorku.

Příprava vzorku pro EBSD analýzu je velmi náročná. Vzorek se musí v jednotlivých krocích brousit a následně vyleštit na diamantových pastách od nejhrubší po nejjemnější zrnitosti bez nerovností. V některých případech je nutné leštit jiným způsobem. Může být použité elektrolytické leštění, vibrační leštění nebo iontové odprašení [18,19].

Typická konfigurace řádkovací elektronové mikroskopie (SEM – Scanning Electron Microscope) umožňující automatické načítání a zpracování EBSD difraktogramu je následující:

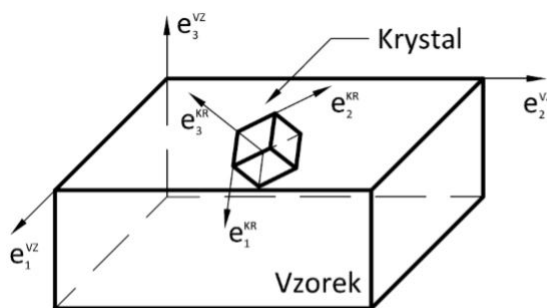
- vzorek je v držáku mikroskopu nakloněn na úhel cca 70° , aby bylo možné pozorovat Kikuchiho linie vystupující z povrchu vzorku na fluorescenčním fosforovém stínítku,
- stínítko je obvykle umístěno ve vzdálenosti cca 25- 40 mm od analyzovaného vzorku,
- CCD kamera se následně používá pro snímání difraktogramu stínítka [20].

Pomocí kombinaci SEM a EBSD lze provést analýzu krystalografické orientace zrn. Řádkovací elektronový mikroskop využívá pohyblivý svazek elektronů k vyvolání fyzikálního signálu.

Následující kapitoly se budou věnovat základním pojmům, které jsou důležité pro EBSD analýzu.

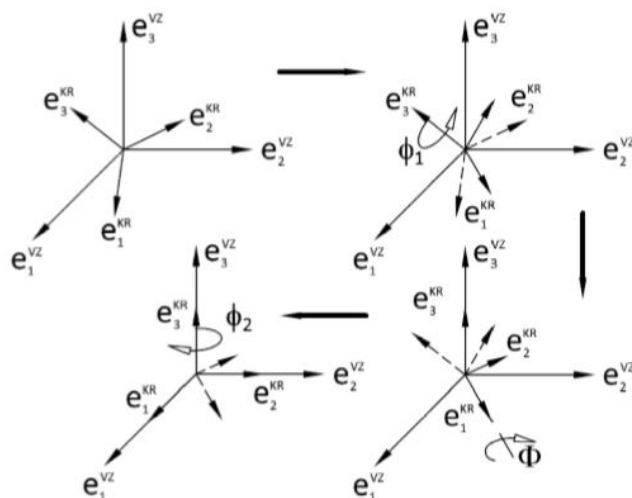
5. 3. Orientace

V EBSD je orientace definována trojicí Eulerových úhlů, které vyjadřují rotace kolem různých souřadných os a umožňují sjednotit souřadný systém vzorku a souřadný systém krystalu, Obr. 14.



Obr. 14 Souřadné systémy vzorku a krystalu [19]

Notace Eulerových úhlů se v EBSD používá podle Bungeho, Obr. 15. Především se jedná o trojici rotací, která se provede kolem os krystalu e_1^{kr} a e_3^{kr} o úhly ϕ_1 , ϕ_2 a Φ .



Obr. 15 Trojice Eulerových úhlů podle Bungeho [19]

5. 4. Dezorientace

Dezorientace se definuje obdobně jako orientace, ale jako referenční systém je zvolený krystalový souřadný systém jiného (sousedního) datového bodu [19]. Notací je pár osa-úhel a stanoví se Millerovy indexy směrového vektoru $[uvw]$ prostorově obecně orientované osy. Kolem vektoru se provádí rotace o úhel ω , který sjednotí dva souřadné systémy. Pro přehlednější zápis osa-úhel se stanoví podmínka, že se ze všech možností prostorového umístění osy rotace a korespondujícího úhlu rotace volí taková, že úhel rotace ω je minimální.

5. 5. Zrno

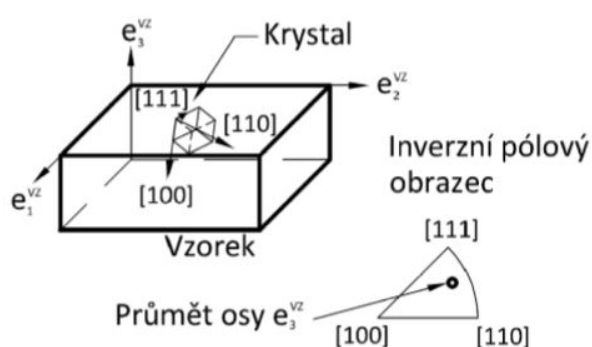
Definice zrna v EBSD je virtuální, protože EBSD data jsou ve formě sítě obrazových nebo datových bodů (pixelů). Tyto pixely se shromažďují do zrn za dvou podmínek:

1. dezorientace dvou sousedních pixelů uvnitř zrna nepřekračuje zvolenou mez;
2. počet pixelů, které tvoří zrno je vyšší než stanovené minimum [18,19].

Velikost zrna se nejběžněji určuje jako ekvivalentní průměr zrna, který se stanoví jako průměr kruhu o ploše odpovídající reálné ploše zrna.

5. 6. Mapa inverzního pólového obrazce

Pólový obrazec vyjadřuje projekci orientace krystalografického směru vůči souřadnému systému vzorku. Inverzní pólový obrazec je znázornění polohy směru ze souřadného systému daného vzorku v souřadném systému krystalu [19]. Tento vztah se zakresluje do stereografického trojúhelníku, Obr. 16. Výsledky z EBSD metody se získá automatickým mapování orientací v určité oblasti vzorku. Ke každému pixelu se přiřadí barevné kódování, které je jedinečné vzhledem k poloze průmětu sledovaného makroskopického směru v inverzním pólovém obrazci.



Obr. 16 Inverzní pólový obrazec [19]

6. CP-Ti Grade 1

6. 1. Použitý materiál

Jako výchozí materiál byly použity tyče z materiálu CP-Ti Grade 1 o průměru 26 mm. Tyto tyče byly žíhané po dobu 1 hodiny při 649°C. Deklarované chemické složení dodaného CP-Ti Grade 1 je uvedeno v Tab. 3 a deklarované mechanické vlastnosti tyčí jsou uvedeny v Tab. 4.

Tab. 3 Chemické složení dodaného CP-Ti Grade 1 [hm. %]

C	O	N	Cr	Fe	V	Al	Ti
0,008	0,068	0,004	0,01	0,03	0,01	0,01	zbytek

Protlačování ECAP bylo realizováno na oddělení Přípravy materiálů Regionálního materiálově technologického výzkumného centra (RMTVC) Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava. Tyče byly zpracovány způsobem B_C v zápustce s úhly $\Phi = 90^\circ$ a $\Psi = 20^\circ$. Zápustka byla předehřata na 280 °C. Maximální počet průchodů ECAP matricí byl 6. Pro následující strukturní rozbor byly odebrány vzorky z původního stavu a ve stavu po 4. a 6. průchodech, Tab. 5. Vzorky byly odebrány z centrálních částí a z částí blízkých okrajů (1 mm od okraje) v příčném a v podélném směru.

Tab. 4 Deklarované mechanické vlastnosti

R _{p0,2}	R _m	A
[MPa]	[MPa]	[%]
212	365	51

6. 2. Příprava vzorku

Pro EBSD analýzu příprava vzorků je velmi obtížná. Vzorky byly odebrány z tyčí řezáním na pomaloběžné pile Buehler Isomet. Vzorky, které byly odebrány z tyče v původním stavu, měly rozměr 2x5 mm a výšku 1 cm. Pro vzorky ve stavu po 4 a 6 průchodech měla průřez 3x3 mm a výšku 4 mm. Pro snazší manipulaci vzorků byly uchopeny do kovových svorek. Následně se vzorky mechanicky brousily na automatické brusce LaboPol-5 Struers na SiC papírech o zrnitosti 240, 600, 800 a 1200 a finální broušení bylo provedeno na magnetickém disku Allegro a diamantové suspenzi o velikosti částic 9 μm. Leštění probíhalo 1 hodinu na magnetickém disku MD-Chem s rychlostí rotace disku přibližně 50 rpm. Během procesu leštění byl přidáván roztok koloidní suspenze SiO₂ 50 obj. % s peroxidem vodíku

H₂O₂ 50 obj. % (H₂O₂ 35%). Posledním krokem přípravy vzorků pro EBSD analýzu bylo iontové odlešťování při použití zařízení UniMill Universal Ion Beam Thinning Unit od firmy Technoorg LINDA na Technické univerzitě v Lisaboně.

Tab. 5 Označení vzorků a místo odebrání vzorků

Původní stav	Vzorek		Místo odebrání
	Po 4 průchodech	Po 6 průchodech	
1	4_1	6_1	Příčný směr okraj
2	4_2	6_2	Příčný směr střed
3	4_3	6_3	Podélný směr okraj
4	4_4	6_4	Podélný směr střed

Vzorky pro stanovení mikrotvrdosti byly zalisovány do bakelitu. Následně se vzorky musely brousit na SiC papírech o drsnosti 600, 800, 1200 a 2400. Vzorky byly mechanicky leštěny stejným způsobem jako vzorky připravované pro EBSD analýzu.

Pro metalografický rozbor se zalisované vzorky v původním stavu brousily a leštily podobně jako vzorky pro stanovení mikrotvrdosti. Následně vzorky v původním stavu byly chemicky naleptány pomocí leptadla. Chemické složení použitého leptadla je uvedeno v Tab. 6. Leptadlo obsahovalo kyselinu dusičnou, kyselinu fluorovodíkovou a vodu.

Tab. 6 Chemické složení leptadla ve 200 ml

Složka	Objemový podíl [%]	Množství [ml]
H ₂ O	80	160
HNO ₃	15	30
HF	5	10

6. 3. Použitá zařízení

Pro EBSD analýzu CP-Ti Grade 1 ve výchozím stavu byla použita skenovací elektronová mikroskopie v laboratořích RMTVC. Analytický systém, který byl použit, je nainstalovaný v komoře skenovacího elektronového mikroskopu s autoemisní tryskou FEI QUANTA – FEG 450. Vzorky po 4 a 6 průchodech byly analyzované v laboratořích elektronové mikroskopie na Technické univerzitě v Lisabonu. V tomto případě byl použit analytický systém nainstalovaný v komoře skenovacího elektronového mikroskopu s autoemisní tryskou EOL-JSM-7100F.

Vyhodnocení velikosti zrna bylo provedeno pomocí metalografického světelného mikroskopu Olympus IX-70 dle normy ČSN EN ISO 643. Stanovení mikrotvrdosti bylo provedeno na mikrotvrdoměru LECO AMH 2000 dle normy ČSN EN ISO 6507-1.

6. 4. Velikost zrna v původním stavu

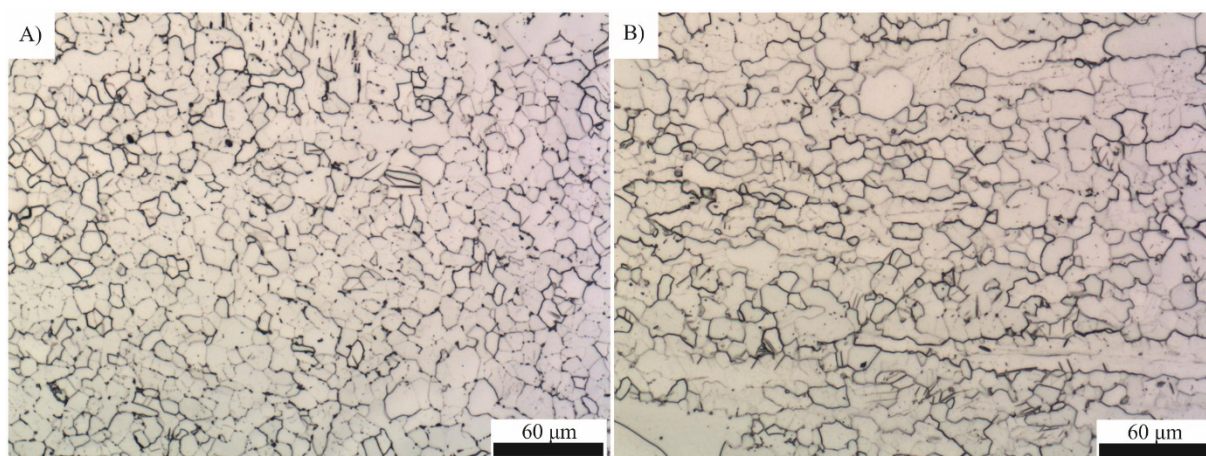
Ze zhotovené fotodokumentace, Obr. 17, byla stanovena velikost zrna pro jednotlivé vzorky v původním stavu. Struktury se studovaly při zvětšení 200x. Velikost zrna se stanovila podle normy ČSN EN ISO 643, kde byla použita metoda počtu průsečíků protnutých přímkou o známé délce. Pro stanovení velikosti zrna bylo nutné zjistit průměrnou délku zachyceného přímkového úseku l , podle kterého se stanoví číslo velikosti zrna a také střední průměr zrna. Délka zachyceného přímkového úseku l se stanoví dle vztahu:

$$l = \frac{1}{\overline{P}_L}, \quad (5)$$

kde \overline{P}_L je průměrný počet průsečíků hranic zrn na jednotku délky zkušební přímky [21]. Hodnotu \overline{P}_L se stanoví podle vztahu:

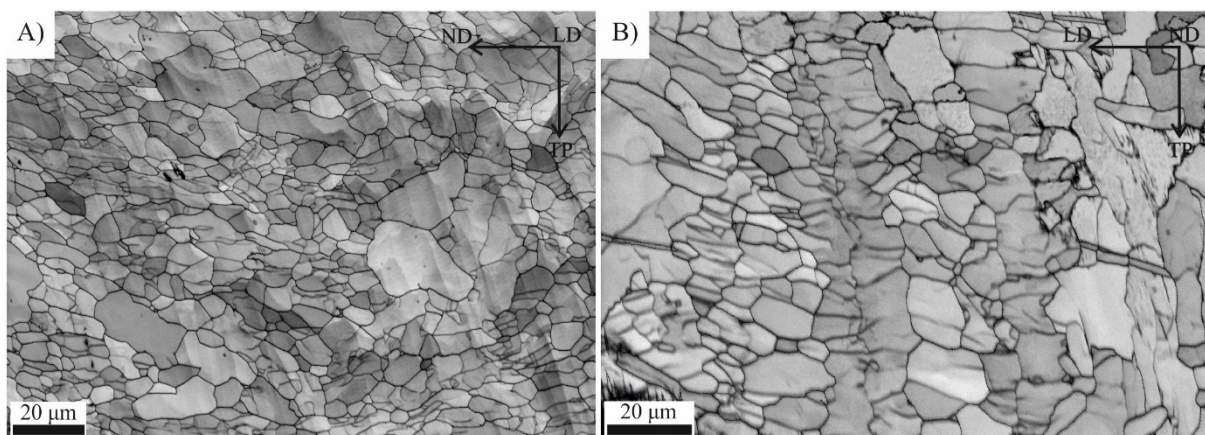
$$\overline{P}_L = \frac{\overline{P}}{L_T}, \quad (6)$$

kde \overline{P} je průměrný počet ze součtů počtu průsečíků hranic se zkušební přímkou, a L_T je skutečná délka přímky [21]. V prvním sloupci Tab. 7 jsou uvedené hodnoty ekvivalentního průměru zrna d pro všechny 4 vzorky v původním stavu, kde nejvyšší naměřená hodnota d byla 22,38 μm u vzorku 1.



Obr. 17 Fotodokumentace metalografického výbrusu CP-Ti Grade 1 a) vzorek 2, b) vzorek 4

Pro stanovení velikosti zrna pomocí EBSD analýzy bylo provedeno mapování struktury při zvětšení 1500 krát a velikosti kroku-0,15 μm . Mapy kvality zobrazení získané na vzorcích 2 a 4 jsou uvedené na Obr. 18. Na těchto mapách jsou taky vyznačené vysokoúhlové hranice zrn (dezorientace mezi sousedními zrny je vyšší než 15°). V druhém sloupci Tab. 7 jsou uvedené výsledky vyhodnocení velikosti zrna pomocí metody EBSD.



Obr. 18 Mapa kvality CP-Ti Grade 1 a) vzorek 2, b) vzorek 4

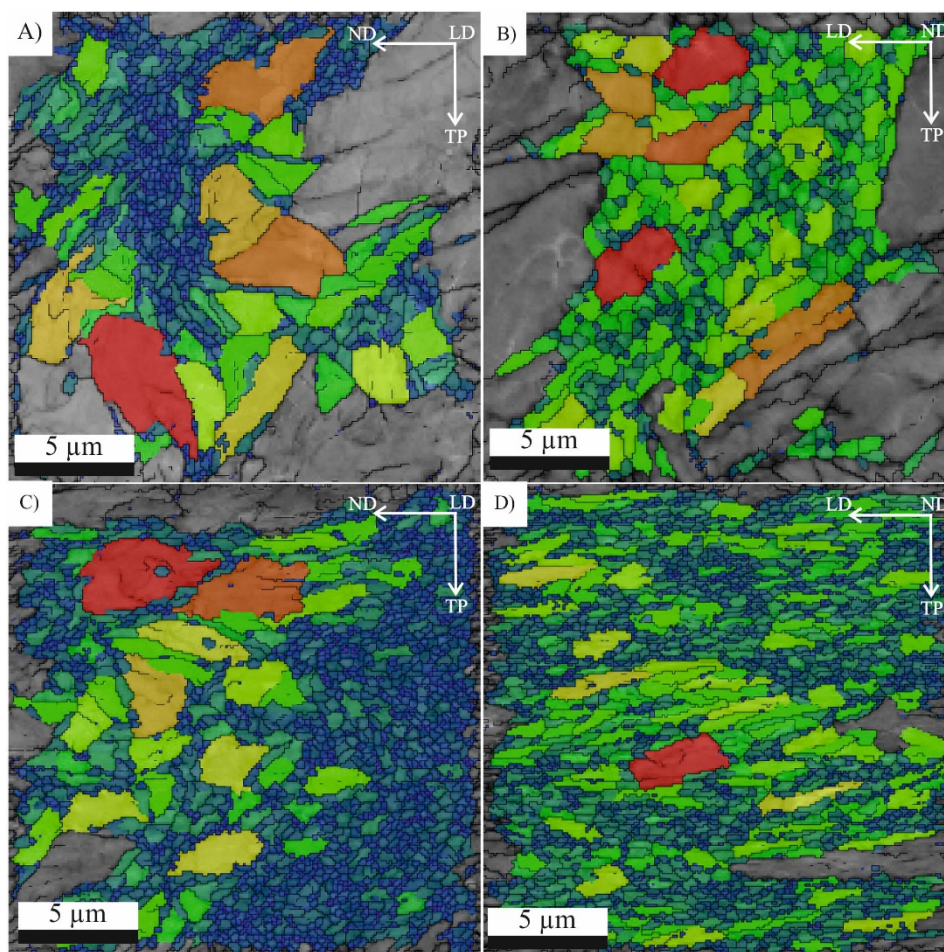
Při porovnání získaných výsledků lze pozorovat, že hodnoty ekvivalentního průměru zrna vypočítané pomocí metalografické analýzy a pomocí metody EBSD se neshodují. Rozdíl vzniká z několika důvodů. Především je důležité v obou metodách, jak je charakterizováno d . Podle normy [20] ekvivalentní průměr zrna d v příčném řezu odpovídá čtvercovému tvaru. Kdežto u EBSD analýzy je d průměr kružnice odpovídající ploše zrna. Také důležitou roli hraje vykreslení hranic zrn. U klasické metalografické přípravy vzorků se po naleptání zobrazí většinou vysokoúhlové hranice zrn. Analýza EBSD umožňuje analyzovat i nízkoúhlové hranice zrn (dezorientace mezi sousedními zrny je nižší než 15°). Během EBSD analýzy se jednotlivé pixely sdružovali do zrn v případě, že zvolena maximální dezorientace uvnitř zrna odpovídala 5° a minimální počet pixelů tvořících zrno byl 5.

Tab. 7 Výsledky výpočtu ekvivalentních průměrů zrna CP-Ti Grade 1 v původním stavu

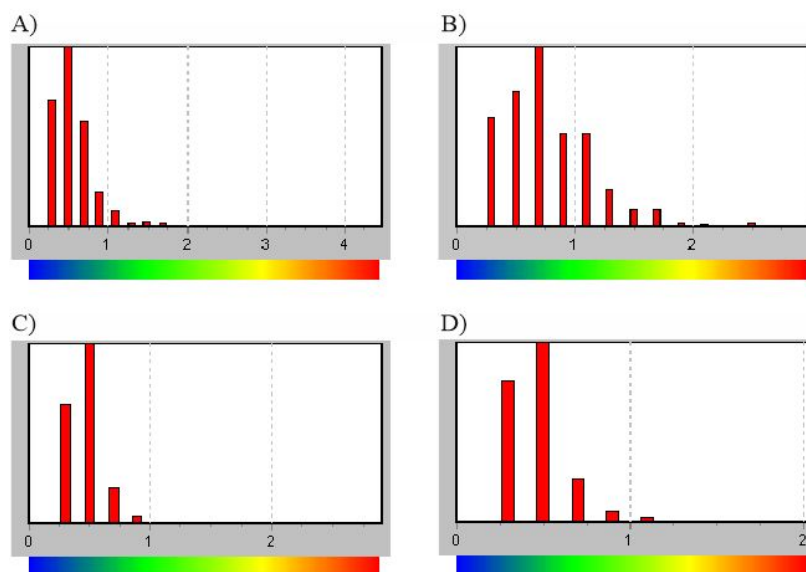
Metalografie		EBSD analýza	
Vzorek	d [μm]	Vzorek	d [μm]
1	$22,38 \pm 15,01$	1	$4,82 \pm 6,29$
2	$12,65 \pm 8,69$	2	$5,01 \pm 4,37$
3	$20,00 \pm 16,99$	3	$4,48 \pm 4,57$
4	$13,675 \pm 9,03$	4	$5,45 \pm 6,24$

6. 5. Velikost zrna po 4 a 6 průchodech

Pro stanovení velikosti zrna po 4 a 6 průchodech je rozlišení světelné mikroskopie nedostatečné. Proto se využívá EBSD analýza. Ze získaných dat z EBSD analýzy byla stanovena průměrná velikost zrna. Na Obr. 19 jsou zobrazeny IQ mapy struktur vzorků po 4 a 6 průchodech ECAP, na kterých jsou zaznačena analyzovaná zrna a vysokoúhlové hranice zrn. Z Obr. 19 je patrné, že ve struktuře jsou přítomny 2 typy zrn. První jsou rekrystalizovaná rovnoosá zrna s velikosti pod $1\text{ }\mu\text{m}$, v rámci těchto zrn dynamická rekrystalizace už proběhla do konce. Většinou tyto zrna jsou vyznačené na mapách modrou barvou. Lze vidět, že množství těchto zrn narostlo po 6 průchodech v porovnání se stavem po 4 průchodech. Větší subzrna, vykreslené barevnou hladinou červené, je mezistav, ve kterém dynamická rekrystalizace neproběhla do konce a tyto zrna se při dalších průchodech matricí budou dál zjemňovat. Legenda k mapám je uvedena na Obr. 20. Šedé oblasti nebyly analyzované, jelikož se zrna dotýkala hranice zorného pole a ovlivnila by výsledky. V Tab. 8 lze porovnat velikosti zrna pro jednotlivé vzorky po 4 a 6 průchodech ECAP.

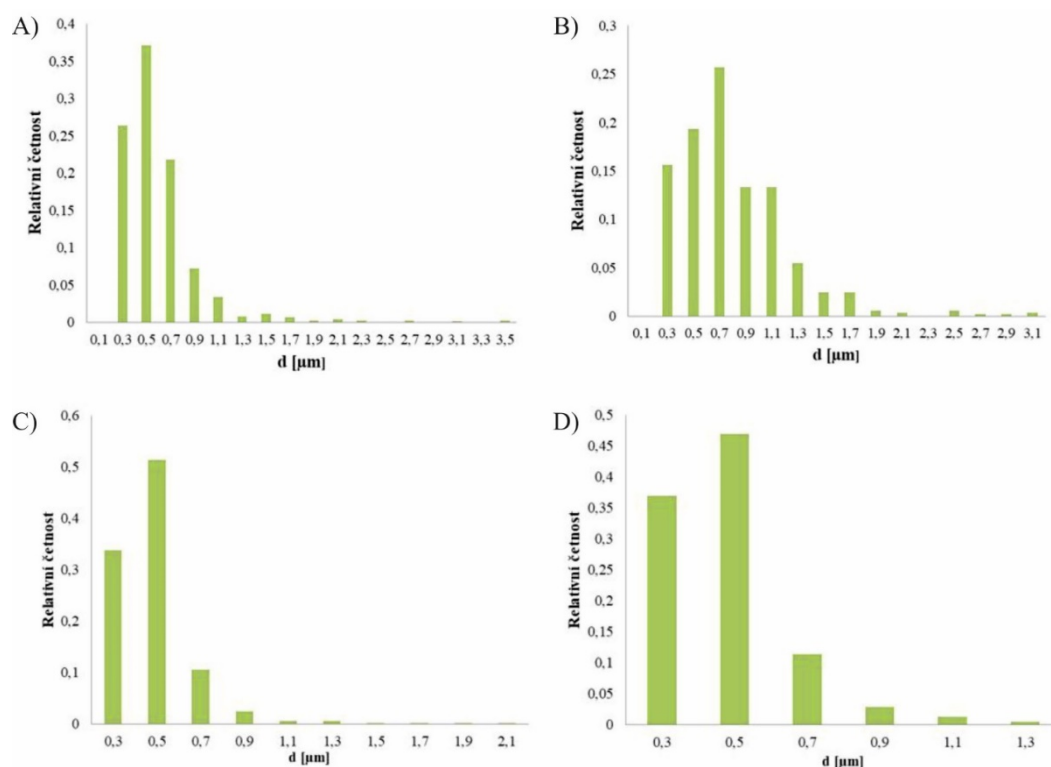


Obr. 19 IQ mapy analyzovaných zrn + vysokoúhlové hranice zrn
ve a) vzorku 4_2, b) vzorku 4_4, c) vzorku 6_2, d) vzorku 6_4



Obr. 20 Legendy k IQ mapám a) vzorku 4_2, b) vzorku 4_4, c) vzorku 6_2, d) vzorku 6_4

Na Obr. 21 je zobrazen histogram závislosti relativní četnosti zrn ve studované struktuře na ekvivalentním průměru zrna. Na histogramech lze pozorovat, že u většiny vzorků velikost rekrystalizovaných zrn byla do cca 1 μm . Nejvyšší naměřená hodnota průměrné velikosti zrna byla 790 nm u vzorku 4_4.



Obr. 21 Histogram závislosti relativní četnosti na ekvivalentním průměru zrna pro vzorek a) 4_2, b) 4_4, c) 6_2, d) 6_4

Tab. 8 – Výsledky výpočtu ekvivaletních průměrů zrna po 4 a 6 průchodech

Vzorek	d [nm]	Vzorek	d [nm]
4_1	710 ± 50	6_1	560 ± 60
4_2	590 ± 55	6_2	480 ± 70
4_3	630 ± 60	6_3	640 ± 55
4_4	790 ± 60	6_4	570 ± 70

6. 6. Mikrotvrдость

Mikrotvrдость pro CP-Ti Grade 1 se stanovila pomocí zkoušky mikrotvrđosti podle Vickerse. Obecně platí, že zatížení se pohybuje v rozmezí od 0,098 N až do 1,961 N [22]. Principem zkoušky je vtlačení diamantového čtyřbokého jehlanu se čtvercovou základnou s vrcholovým úhlem 136° do povrchu vzorku.

V Tab. 9 jsou naměřené hodnoty mikrotvrđosti při zatížení 100g. V původním stavu byla stanovena nejvyšší hodnota mikrotvrđosti 187 HV_{0,1} u vzorku 3. Mikrotvrđost průměrně vzrostla po 4 průchodech z původního stavu o cca 32 %. Nejvyšší naměřená hodnota mikrotvrđosti po 4 průchodech byla 249 HV_{0,1} u vzorku 4_4. Po 6 průchodech mikrotvrđost v porovnání se vzorky po 4 průchodech vzrostla o cca 6%. Nejvyšší hodnota mikrotvrđosti 280 HV_{0,1} byla naměřena u vzorku 6_4. Celková mikrotvrđost po 6 průchodech vzrostla v porovnání s původním stavem průměrně o 41%.

Tab. 9 – Výsledky zkoušky mikrotvrđosti pro jednotlivé vzorky

Vzorek	HV 0,1	Vzorek	HV 0,1	Vzorek	HV 0,1
1	$178 \pm 14,1$	4_1	232 ± 9	6_1	$238 \pm 7,3$
2	$175 \pm 8,2$	4_2	$230 \pm 10,7$	6_2	$244 \pm 10,3$
3	$187 \pm 13,6$	4_3	$248 \pm 12,7$	6_3	$257 \pm 10,1$
4	$185 \pm 15,9$	4_4	$249 \pm 15,9$	6_4	$280 \pm 10,3$

7. Závěr

V rámci bakalářské práce byly studovány vzorky v původním stavu, po 4 a 6 průchodech ECAP zápusťkou. Pro jednotlivé vzorky byly stanoveny velikosti zrna za použití technik světelné mikroskopie a řádkovací elektronové mikroskopie ve spojení s EBSD.

V původním stavu byla struktura CP-Ti Grade 1 nehomogenní. Pro analýzu mikrostruktury těchto vzorků byly použita světelná mikroskopie a řádkovací elektronová mikroskopie ve spojení s EBSD. Výsledky se neshodovaly a to z několika důvodů. Prvním z důvodů byla charakteristika ekvivalentního průměru d , kde podle normy ČSN EN ISO 643 d odpovídá čtvercovému tvaru. U EBSD analýzy odpovídá d průměru kružnice o ekvivalentní ploše. Dalším důvodem bylo vykreslení hranic zrn. Při naleptání vzorků se většinou zobrazovaly vysokoúhlové hranice zrn a EBSD analýza umožnila analyzovat i nízkoúhlové hranice zrn, které mohou ovlivnit měření. Velikost zrna CP-Ti Grade 1 v původním stavu stanovené normou ČSN EN ISO 643 je průměrně 17,17 μm a velikost zrna stanovené pomocí EBSD analýzy je průměrně 4,94 μm .

Pro vzorky po 4 a 6 průchodech se použila EBSD analýza. Mikrostruktura po 4 průchodech byla stále nehomogenní. V mikrostruktuře se vyskytovaly už rekrystalizované zrna a také subzrna, které se při dalších průchodech dynamicky rekrystalizovaly. Po 6 průchodech ECAP zápusťkou struktura byla homogenní s menším výskytem subzrn. Mikrostruktura po 4 a 6 průchodech v porovnání s mikrostrukturou původního stavu se výrazně zjemnila. Velikost zrna CP-Ti Grade 1 po 4 průchodech byla průměrně 680 nm a po 6 průchodech dosahovala průměrně 562,5 nm.

Výhodou ECAP protlačování je také zlepšení mechanických vlastností. Na studovaných vzorcích se dokázalo, že při zjemnění struktury se docílí vyšší hodnoty mikrotvrdosti. V původním stavu byla mikrotvrdost cca 181,25 HV01. Po 4 průchodech mikrotvrdost vzrostla téměř o 32%. Průměrně byla naměřena mikrotvrdost 239,75 HV0,1. Mikrotvrdost po 6 průchodech zápusťkou byla průměrně 254,75 HV0,1. Celková mikrotvrdost po 6 průchodech z původního stavu vzrostla o cca 41%.

8. Seznam použité literatury

- [1] ELIAS, C. N., M. A. MEYERS, R. Z. VALIEV a S. N. MONTEIRO Ultrafine grained titanium for biomedical applications: An overview of performance, *Journal of material science and technology*, Vol. 2 (4), 2013. s. 340–350.
- [2] PRUITT, A. L. a A. M. CHAKRAVARTULA. *Mechanics of biomaterials: fundamental principles for implant design*. Cambridge: Cambridge University Press, 2011. ISBN 978-0-521-76221-2.
- [3] LEYENS, C. a M. PETERS (editoři). *Titanium and Titanium Alloys Fundamentals and Applications*, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. ISBN 3527-30534-3
- [4] DONACHIE, M. J. *Titanium: a technical guide*. 2nd ed. Materials Park: ASM International, 2000. ISBN 0-87170-686-5.
- [5] LÜTJETING, G. a J. C. WILLIAMS *Titanium, 2nd edition*, Springer Berlin Heidelberg New York, 2007. ISBN 978-3-540-71397-5
- [6] ASTM F67 – 13 Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications (UNS R50250, UNS R50400, UNS R50550, UNS R50700), 2014.
- [7] VOLODARSKAJA, A. *Využití metody EBSD při studiu struktury moderních kovových materiálů*, Ostrava, 2015. Teze disertační práce ke státní doktorské zkoušce v oboru Materiálové vědy a inženýrství.
- [8] STRNADEL B. *Nauka o materiálu II Degradační procesy a design konstrukčních materiálů*, Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2008. ISBN 978-80-248-1842-9
- [9] ZRNÍK, J. , L. KRAUS, T. PRNKA a K. ŠPERLINK. *Evropská strategie výrobních procesů: Příprava ultrajemnozrnných a nanokrystalických kovových materiálů extrémní plastickou deformací a jejich vlastnosti* [online]. Ostrava: Repronis, 2007 [cit. 2018-03-18]. ISBN 978-80-7329-153-2. Dostupné z: <http://www.nanotechnologie.cz/storage/strategie4.pdf>
- [10] HUANG, Y. a T. G. LANGDON. Advances in ultrafine-grained materials. *Materialstoday*. 2013, (3), 85-93.
- [11] VALIEV R. Z. , R. K. ISLAMGALIEV a I. V. ALEXANDROV Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation, *Progress in Materials Science*, Vol. 45, 2000. s. 103-189
- [12] JONÁK, Martin. *Metody přípravy jemnozrnných materiálů (ECAP)* [online]. Brno, 2008 [cit. 2018-03-18]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=6365. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství.

- [13] VALIEV, R. Z. a T. G. LANGDON. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement, *Progress in Materials Science*, 2006, 881 – 981.
- [14] KIYOTAKA, N., H. ZENJI, N. MINORU a T. G. LANGDON. Influence of channel angle on the development of ultrafine grains in equal-channel angular pressing. *Acta Materialia*. 1998, 1589-1599.
- [15] ROODPOSHTI, P. S., N. FARAHAHBAKHS, A. SARKAR a K. L. MURTY. Microstructural approach to equal channel angular processing of commercially pure titanium—A review. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2015, 1353-1366.
- [16] CHEN, Y.J., Y.J. LI, J.C. WALMSLEY, S. DUMOULIN, S.S. GIREESH, S. ARMADA, P.C. SKARET a H.J. ROVEN. Quantitative analysis of grain refinement in titanium during equal channel angular pressing. *Scripta Materialia*. 2011, 904-907.
- [17] LANGDON T. G. The principles of grain refinement in equal-channel angular pressing. *Material Science and Engineering*. 2007, 3 – 11.
- [18] VODÁREK, V. *Metody studia struktury: učební text*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2012. ISBN 978-80-248-2559-5.
- [19] MAN, O. *Aplikace metody difrakce zpětně odražených elektronů v materiálovém inženýrství*. Brno, 2010. Disertační. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství.
- [20] VODÁREK, V. Moderní metody strukturně fázové analýzy a jejich aplikace v materiálovém inženýrství. *METAL 2006*, 23. – 25. 5. 2006, Hradec nad Moravicí
- [21] ČSN EN ISO 643. *Ocel – Mikrografické stanovení velikosti zrn*. Praha: Český normalizační institut, 2003.
- [22] ČSN EN ISO 6507-1. *Kovové materiály – Zkouška tvrdosti podle Vickerse – Část 1: zkušební metoda*. Praha: Český normalizační institut, 2006